

Ga₂O₃ 첨가에 따른 SiO₂-PbO-K₂O-Al₂O₃계 적외선 센서용 Glass fiber의 특성



Properties of glass fiber by adding Ga₂O₃ in the SiO₂-PbO-K₂O-Al₂O₃ system for Infrared sensor

이명원*, 윤상하*, 강원호*
(Myung-Won Lee · Sang-Ha Yun · Won-Ho Kang)

Abstract

In this study, the thermal and optical properties of multicomponent oxide glass fiber for IR sensor by adding heavy metal oxide Ga₂O₃ were investigated. The fiber samples were made by rod-in tube method. The optical loss of fiber was measured in 0.3~1.8 μ m wavelength region. As Ga₂O₃ increased up to 12wt%, the transition and softening temperature of bulk glass were increased from 495 $^{\circ}$ C to 564 $^{\circ}$ C and from 548 $^{\circ}$ C to 612 $^{\circ}$ C respectively. Whereas the thermal expansion coefficient was decreased from 102 to 88.2 $\times 10^{-7}/^{\circ}$ C. The refractive index was increased from 1.621 to 1.662, and IR cut-off wavelength was enlarged from 4.64 μ m to 5.22 μ m. The optical loss of fiber was decreased and more remarkably decreased in 1.146 μ m~1.8 μ m wavelength region.

key words (중요 용어) : Infrared sensor(적외선 센서), IR cut-off wavelength(적외선 한계 파장), optical loss(광 손실)

1. 서 론

광 센서는 자동화 프로세스, 기계, 전자공업 등 각종 공업 분야로부터 안전 방재 기기 등 광범위한 분야에 이르기까지 큰 역할을 해 오고 있으며, 최근에는 optoelectronics 기술이 뒷받침된 신호 처리 및 정보처리 기술이 급속히 발전하여, 특히 마이크로 프로세서가 양산되어 저렴한 가격으로 입수할 수 있게 됨에 따라, 센서와 마이크로 프로세서를 결합하여 종래에는 얻을 수 없었던 새로운 기능을 갖는 제품으로 센서 기술이 각광을 받고 있다.¹⁾ 또한 근래에는 비파괴, 비 접촉 수단의 이점과 주변에 노이즈의 영향을 주는 일없이 광 신호로서의 정보를 얻는 데에도 널리 사용되고 있다.²⁾ 세부적인 응용 예로는 인체 검지용 침입자 검지, 화재 감지 및 경보장치 계측용, 전자부품 공정용 뿐만 아니라 발광 다이오드를 조합한 복합소자에 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 첨단 기술 산업 및 FA, OA, HA 등의 자동화 산업에 사

용되는 근거리 광신호 전달 매체인 각종 광 센서용 glass fiber의 광 투과율은 fiber의 재료 및 길이 그리고 사용 광원에 의해 결정 되는데, 재료면에서는 재료의 소재 범위를 벗어나지 못하고 있다.

이러한 용도중 다성분계 산화물로 구성된 센서용 glass fiber는 투과시킬 수 있는 파장 영역이 근적외선 파장 영역으로 제한되기 때문에 보다 넓은 파장 영역의 광을 투과시켜 적외선 센서의 사용 파장을 확장하기 위해서는 중금속 이온을 치환함으로써 가능하다.³⁾ 이것은 비교적 가벼운 전통적 유리 형성 양이온들을 중금속 이온들로 대체함으로써 고유 진동수를 감소 시키고, 빛의 공명 현상을 장파장쪽으로 이동하게 된다. 결국 multi-phonon absorption edge가 장파장 쪽으로 이동하게 된다. 이에 본 연구에서는 다성분계 산화물로 구성된 센서용 glass fiber의 core 조성을 근거로한 SiO₂-PbO-K₂O-Al₂O₃ 계에 중금속 산화물, Ga₂O₃를 첨가하여 첨가량에 따른 Bulk glass의 열적 특성과 광학적 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

1. 유리 제조 및 특성 측정

* : 단국대학교 재료공학과

접수일자 : 1996년 7월 1일
심사완료 : 1996년 10월 19일

본 연구에서는 연화온도가 514°C, 열팽창계수가 $110.6 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이고 굴절률이 1.602의 값을 갖는 센서용 core 유리 조성을 근거로 하여 PbO 함량을 증가시킨 SiO₂(45wt%), PbO(45wt%), K₂O(5wt%), Al₂O₃(5wt%)를 채택하였으며, 이 조성에 Ga₂O₃를 0, 4, 8, 12wt% 첨가하였다. Clad용 유리 조성은 SiO₂(50wt%), PbO(30wt%), Na₂O(10wt%), K₂O(5wt%), Al₂O₃(5wt%)로 굴절률이 1.5614인 유리를 사용하였다. 유리의 화학적 조성은 표 1에 표시하였다.

전반적인 실험 과정은 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 선정 조성의 유리 batch는 백금 도가니를 사용하여 용융하였으며, 용융 schedule은 Ga₂O₃ 4wt% batch의 DT-TG분석을 통하여 탄산염의 분해 반응이 일어나는 800°C에서 30분간 하소시킨 후 10°C/min의 속도로 1500°C까지 승온 시켜 1시간 유지 후, 용융물을 가열된 흑연판 위에 부어 냉각시켜 bulk glass를 제조하였다. 제조된 bulk glass는 Rigaku사의 TMA(TAS 100)를 사용하여 각 bulk glass의 전이온도, 연화온도와 열팽창계수를 측정하였으며, Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line에서 굴절률(Nd)을 측정하였다.⁴⁾ Ga₂O₃첨가량에 따른 적외선의 변화를 조사하기 위하여 $5 \times 8 \times 1 \text{mm}^3$ 의 크기로 가공하여 반사에 의한 손실을 최대한 줄이기 위해⁵⁾ 경면 연마한 후 FT-IR (FT40, Digilab사)을 사용하여 400~4000 cm⁻¹의 파장 영역에서 투과도를 조사하였다. 흡수 상수는 특정 파장에서 Beer-Lambert법칙을 이용하여 계산하였다.⁵⁾

2. Fiber 제조 및 광손실 측정

일정한 직경을 가지는 fiber를 제조하기 위하여 본 실험에서는 rod-in tube법을 채택하였다. Core preform은 용융 유리를 예열된 metal mold에 부은 후 30초 정도 경과 후 탈형하여 제작하였고, clad tube는 제조된 core preform에 알맞은 크기의 tube를 사용하였다. 그림 2는 fiber를 제조하기 위한 preform drawing 장치의 모식도를 나타낸 그림이다. Rod-in tube preform glass를 전기로 내로 수직으로 하강 시키면서 rubber roller로 drawing시켜 fiber를 제조하였다. 제조된 fiber의 Ga₂O₃ 첨가량에 따른 optical loss 변화를 살펴보고자 output level이 -45dBm의 광량을 갖는 Ando사 White Light Source(AQ-4303B)와 Anritsu사 Optical Spectrum Analyzer(MV02)를 사용하여 0.3~1.8μm 파장 영역에서 fiber의 optical loss를 측정하였다.

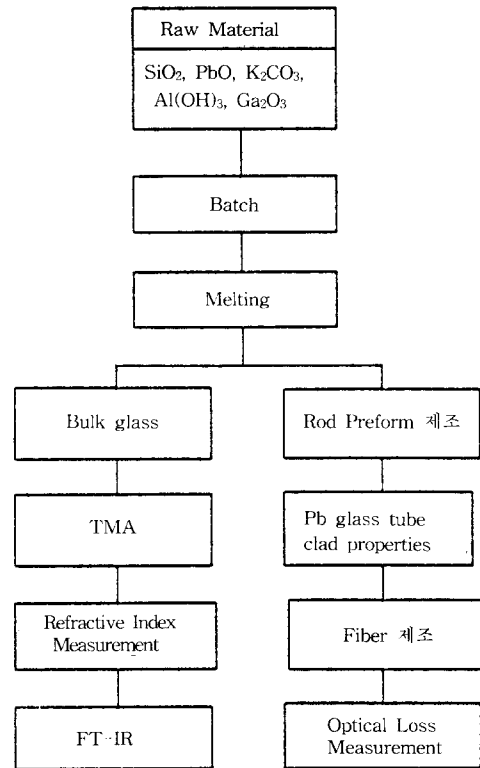


그림 1. 실험과정의 흐름도

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

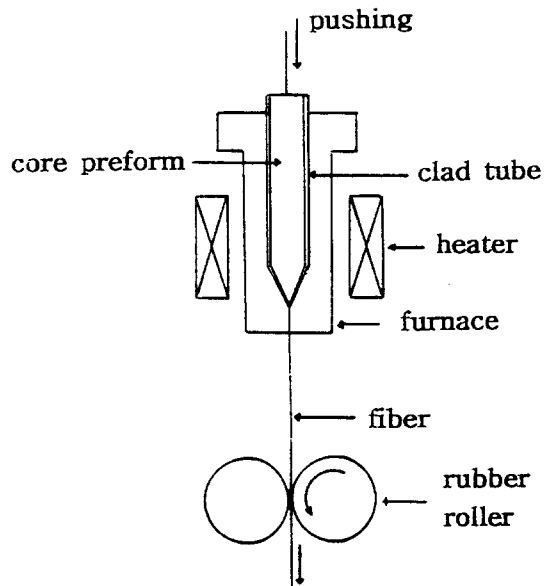


그림 2. Preform drawing M/C의 모식도

Fig. 2. Schematic diagram of preform drawing M/C

3. 결과 및 고찰

1. 열적 특성

그림 3은 Ga₂O₃ 첨가에 따른 TMA 곡선이다. 그림 4에 나타난 바와 같이 Ga₂O₃를 첨가하지 않은 경우 전이온도(T_g)와 연화온도(M_g)는 495°C와 548°C에서 12wt% 첨가시 각각 564°C와 612°C로 증가하였다. 또한 열팽창계수는 Ga₂O₃ 첨가량이 단계적으로 증가함에 따라 102×10⁻⁷/°C에서 88.2×10⁻⁷/°C로 감소함을 나타내고 있다(그림 5). 이러한 현상은 첫째, 기본 조성에서 PbO의 함량이 45wt%로 Pb²⁺이온은 Si-O-Pb 결합을 형성하여 중간제로 작용한다. 그러나 Ga₂O₃ 함량이 증가함에 따라 Ga³⁺ 이온은 GaO₄⁻ 사면체의 형태를 가지며 이로 인하여 Pb²⁺이온의 일부는 2개의 GaO₄⁻ 사면체와 전기 중성도를 유지하기 위해 전하 보상제로 작용⁶⁾한다. Ga³⁺ 이온이 산소와의 tetrahedral 배위인 망목사면체와 Pb²⁺ 이온간의 결합력 강화에⁷⁾ 기인한 것으로 판단된다. 둘째, Glass의 열적 특성인 전이온도, 연화온도와 열팽창계수는 Ga와 alkali 이온비에 의존한다는 Lapp와 Shelby 이론⁸⁾으로 설명될 수 있다. Ga₂O₃의 초기 첨가량(Ga/K < 0.5)에서는 Ga₂O₃가 망목수식체와 망목형성제 자리에 위치하지만 첨가량이 증가할수록(0.5 < Ga/K < 1.1~1.2) 점차적으로 망목형성제로 작용하여 cross-linked한 구조를 가지게 됨으로서 상기의 열적 특성을 나타

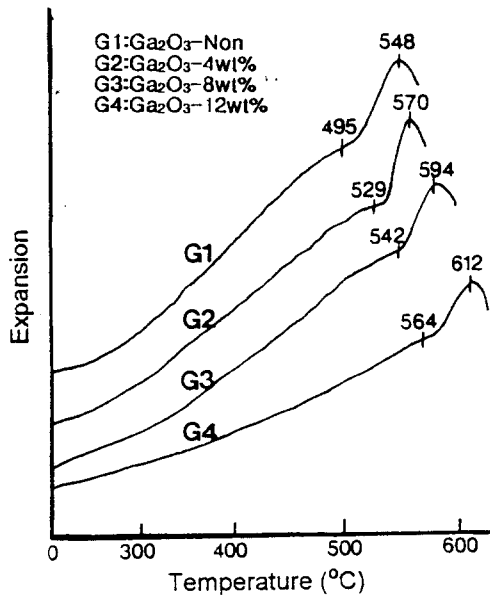


그림 3. Ca₂O₃ 첨가에 따른 TMA 곡선
Fig. 3. TMA curve of bulk glasses by Ga₂O₃.

낸 것으로 생각된다. 본 조성에서는 PbO 함량이 다량인 것으로 보아 전자의 현상이 보다 더 우세한 것으로 사료된다.

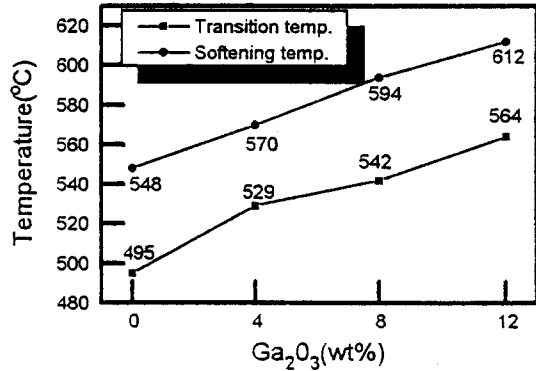


그림 4. 전이온도와 연화온도에 대한 Ga₂O₃ 첨가의 효과

Fig. 4. Effect by adding Ga₂O₃ on transition and softening temperature.

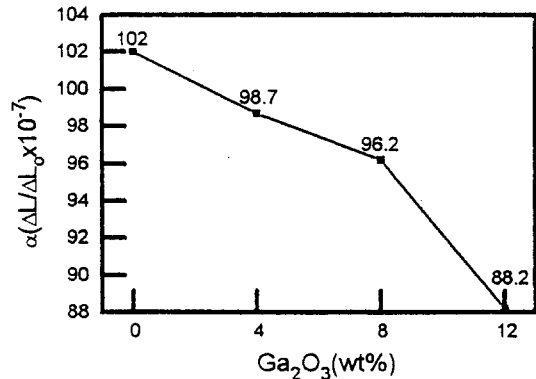


그림 5. 열팽창계수에 대한 Ga₂O₃ 첨가의 효과

Fig. 5. Effect by adding Ga₂O₃ on thermal expansion coefficient.

2. 광학적 특성

2.1. 굴절률

Abbe refractometer를 이용하여 Sodium D-line 파장인 589.3nm에서 clad의 굴절률(Nd)과 비교하고, Ga₂O₃ 첨가량 변화에 따른 특성을 살펴보고자 측정된 결과 그림 6에 보인바와 같이 Ga₂O₃ 첨가량이 0~12wt%로 단계적으로 증가함에 따라 1.621에서 1.662로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 굴절률 측정은 0.3~1.8μm 파장 전역에서 측정하여야 하나, 본 실험의 조성은 가시영역과 근적외선 영역에서 굴절률 변화가 미소하기 때문에 일반적인 굴절 계수에 해당되는 파장인 589.3nm로 실험을 행하

었다. 굴절률의 증가 요인은 분극률에 비례하고, 구조의 치밀 충전 정도를 나타내는 몰 체적이 감소하면 굴절률은 커지게 된다.⁴⁾ 따라서 분극률이 큰 Ga³⁺ 이온의 증가로 인해 굴절률이 증가하는 주된 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

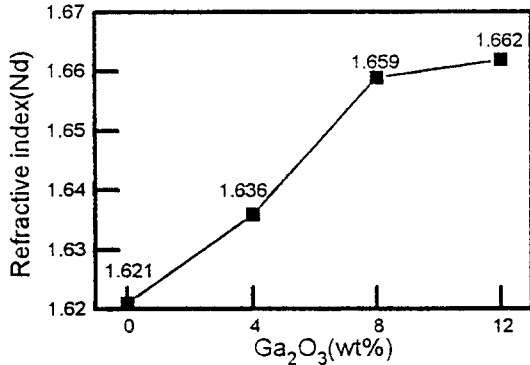


그림 6. 굴절률에 대한 Ga₂O₃ 첨가의 효과
Fig. 6. Effect by adding Ga₂O₃ on refractive index.

2.2 적외선 투과도

그림 7은 Ga₂O₃ 첨가량 증가에 따른 적외선 스펙트럼으로 Ga₂O₃ 첨가량 0~12wt%로 증가함에 따른 적외선 투과도를 나타낸 것이다. 일반적으로 multiphonon 흡수현상에 기인하는 적외선 흡수단은 본 실험에서는 2300~1800cm⁻¹의 영역에서 나타남을 확인 할 수 있었다. 그림 8은 그림 7의 적외선 스펙트럼을 통하여 최대 투과도의 50%에 해당하는 적외선 투과한계파장(Infrared transmission cut-off wavelength, λ_{T=50})이 Ga₂O₃ 첨가량이 증가함으로 인해 4.64~5.52μm로 점차 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인 할 수 있었다. 적외선 투과도는 시편의 두께와 표면 연마 상태에 따라 달라지므로 이를 배제하기 위해 Beer Lambert법칙을 이용하여 특정 파장에서의 흡수 계수를 산출하여 그림 9에 나타내었다⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. 그림 9에서 보는 바와 같이 4.7μm이하에서는 비교적 낮은 흡수 계수를 보이나 그 이상의 파장 영역에서는 매우 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이것은 적외선 투과도가 multiphonon 흡수현상으로 감소함을 알 수 있다. 또한 특정 파장에서 흡수 계수가 Ga₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 보아 Ga₂O₃가 적외선 투과도를 증진시키는 것을 확인 할 수 있었다.

2.3 Fiber 제조와 Optical loss

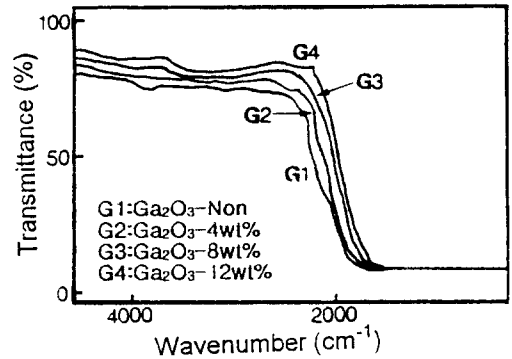


그림 7. Ga₂O₃ 첨가에 따른 bulk glasses의 적외선 스펙트럼

Fig. 7. Infrared spectrum of the bulk glasses by adding Ga₂O₃.

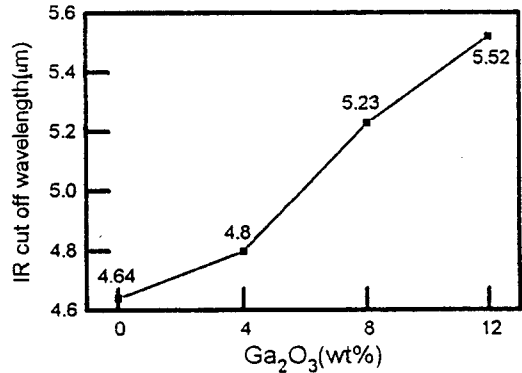


그림 8. 적외선 한계 파장에 대한 Ga₂O₃ 첨가의 효과.

Fig. 8. Effect by adding Ga₂O₃ on IR cut-off wavelength.

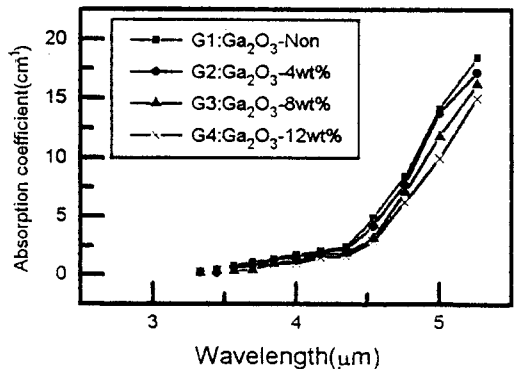


그림 9. Ga₂O₃ 첨가된 bulk glasses의 적외선 흡수 계수

Fig. 9. Infrared absorption coefficient of Ga₂O₃ added bulk glasses.

Clad로 이용된 Pb 함유 tube glass의 물성 측정 결과 연화온도는 615°C, 열팽창계수는 $9.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 였다. Rod-in tube법으로 제조된 fiber의 직경은 drawing 속도와 로의 온도를 변화시켜 결정하였다(표 2). 가장 적절한 fiber 직경(125 μm)은 820°C에서 2.5m/min의 drawing 속도로 행해질 때 얻을 수 있었다. 제조된 fiber의 core와 clad를 확인하기 위하여 편광 현미경을 이용하여 관찰하였다. 사진 1은 fiber의 단면과 측면을 관찰한 것이다. Core의 크기가 70 μm 정도인 것을 확인 할 수 있었다.

직경 125~150 μm , 길이 10m 정도인 fiber의 Ga₂O₃ 첨가량에 따른 optical loss의 변화를 그림 10에 나타내었다. 측정 파장은 적외선 센서용 fiber가 널리 사용되어지는 0.3 μm 에서 1.8 μm 파장 영역으로 하였으며 측정값은 광량의 단위인 dBm으로 측정하였다. 이때 fiber를 장치에 접속하여 광출력의 손실을 최대한 줄이기 위해 High precision fiber cleaver로 커팅후 갖 fiber sample 단면의 동일한 연마 상태를 위하여 다이아몬드 연마재를 사용한 fiber 단면 polisher를 사용하여 연마시간 3분을 기준으로 경면연마 하였다. Ga₂O₃ 첨가량이 0~12wt%까지 증가함에 따라 최대 peak를 나타내는 1.146 μm 에서의 광량이 -59.22dBm에서 -52dBm으로 점차 증가하는 것으로 보아 optical loss가 감소됨을 알 수 있다. 또한 주목할 만한 것은 1.146 μm 파장영역 이상에서 Ga₂O₃ 첨가량에 따른 광량의 증가폭이 큰 것으로 보아 1.146 μm 파장영역 이상에서 optical loss의 감소에 대한 Ga₂O₃의 효과가 더 큰 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 측정 파장영역에서 optical loss가 큰 것은 rod-in tube 법에 의한 fiber제조로 rod in tube 법의 단점인 불균질과 불순물 혼입에서 나타나는 빛의 산란과 흡수로 볼 수 있다⁽¹¹⁾. 또한 fiber의 단면 연마 상태에 따른 광출력의 손실로도 볼 수 있다. 따라서 본 실험의 optical loss는 센서용 fiber가 다성분 조성을 사용하고 있기 때문에 흡수 손실이 많은데 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ga₂O₃ 첨가량이 0, 4, 8, 12wt%로 단계적으로 증가함에 따라 Core bulk glass의 열적 특성인 전이온도와 연화온도는 각각 495~564°C, 548~612°C로 증가하였고, 열팽창계수는 $10.2 \sim 88.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 감소하였다. 광학적 특성으로 굴절률은 1.621에서 1.662로 증가하였고 IR cut-off 파장은 4.64 μm 에서 5.22 μm 로 IR 투과 영역이 확장됨을 알 수 있었다.

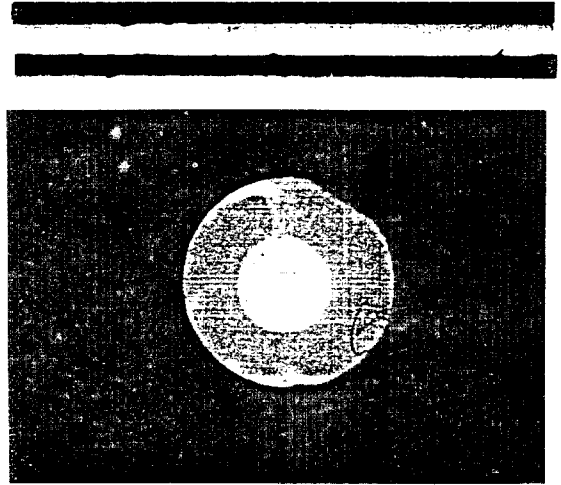


사진 1. Glass fiber의 편광 현미경 사진.
Photo. 1. Polarizing microscope photograph of glass fiber.

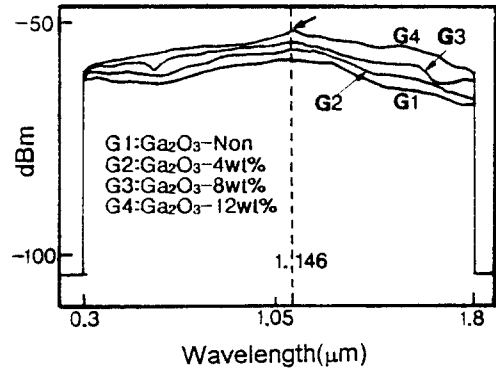


그림 10. Fiber의 광손실에 대한 Ga₂O₃ 첨가의 효과
Fig. 10. Effect by adding Ga₂O₃ on the optical loss.

표 1. 유리의 기본조성

Table 1. Chemical composition of glasses.

	Core용 유리				Clad용 유리
	G-1	G-2	G-3	G-4	
SiO ₂		45			50
PbO		45			30
K ₂ O		5			5
Al ₂ O ₃		5			5
Na ₂ O		-			10
Additives					
Ga ₂ O ₃	0	4	8	12	-

표 2. 온도와 drawing 속도에 따른 fiber의 직경

Table 2. Fiber diameter according to temperature and speed of drawing.

Temp.(°C)	Speed (m/min.)	Diameter(μm)
800	1.6	240-270
	2.5	220-210
	3.0	180-200
820	1.6	210-225
	2.5	125-135
	3.0	60-90

가장 적절한 fiber 직경(125μm)은 820°C에서 2.5m/min의 drawing 속도로 행해질 때 얻을 수 있었다. 또한 제조된 fiber의 optical loss는 Ga₂O₃ 첨가량이 0~12wt%까지 증가함에 따라 감소하였고 1.146 μm~1.8μm 파장 영역에서 보다 현저히 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. C. M. Davis, "Fiber Optic Sensor ; An Overview", Optical Engineering, Vol. 24, No. 2, pp 347-351, (1985)
2. J. B. MacChesney and D. J. Digiovanni, "Materials Development of optical fiber". J.

- Am. Ceram. Soc., 73[12] 3537-56 (1990)
3. Tadashi Miyashita and Toyotaka Manabe, "Infrared Optical Fiber", Journal of Quantum Electronics, Vol. 18, No. 10, 1432-1450. (1982)
4. S.Shibata, S. Mitache and S. Takahashi, "High numerical aperture multicomponent glass fiber" Applied Optical, Vol. 19, No. 9, 1 May. (1980)
5. Nazanin Sahba, "Infrared Absorption Coefficients of Silicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 75[1] 209-12 (1992)
6. 김춘곤, 허종, 김유성, "PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 적외선 투과유리의 제조 및 특성" J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 30, 709-716 (1993).
7. F. Miyaji and S. Sakka, "Structure of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses", J. Non-Cryst. Solids, 134, 77-85 (1991)
8. J. C. Lapp and J. E. Shelby, "Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 69[2] 126-131 (1986)
9. P. L. Higby, J. E. Shelby & R. A. Condrate, "Infrared spectra of alkali gallosilicate and aluminosilicate glasses", Phys. Chem. Glasses, 28[3], 115-120 (1987).
10. W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, "Heavy Metal Oxide Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 75(9), 2315-2326 (1992).
11. Laurel M. Sheppard., "Optical Fiber and Glass Technology", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 8, Aug. (1993)

저자소개



강원호

1945년 3월 18일생. 1971년 한양대학교 공대 요업공학과 졸업. 1973년 동 대학교 무기재료공학과 석사. 1985년 동 대학교 무기재료공학과 박사. 1987.9-89.8 삼성코닝(주) 중앙연구소 소장. 현재 단국대학교 공대 재료공학과 교수



이명원

1967년 7월 14일생. 1993년 단국대학교 대학원 재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 재료공학과 박사과정.



윤상하

1968년 11월 30일생. 1995년 호서대학교 공대 재료공학과 졸업 현재 단국대학교 공대 재료공학과 석사과정